

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-122601

(43)Date of publication of application : 10.05.1990

(51)Int.Cl.

H01F 1/053
C22C 38/00

(21)Application number : 63-274589

(71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 01.11.1988

(72)Inventor : OTSUKA TSUTOMU

(54) HIGHLY OXIDATION-RESISTANT RARE EARTH PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress decrease of the magnet characteristic and improve the corrosion resistance by specifying the ratio by volume of an R rich phase to a B rich phase in the metallic magnet texture of an R-T-B alloy magnet.

CONSTITUTION: The percentage by volume of an Nd rich phase contained in a sintered body to a B rich phase is made 80% or lower. Formation of local cells by an Nd₂Fe₁₄B phase and the Nd rich phase is suppressed by thus making the percentage by volume of the Nd rich phase contained in the sintered body to the B rich phase 80% or lower. Moreover, the corrosion rate of the sintered body can be reduced by making a higher percentage of the B rich phase of a very little difference in electric potential from the Nd₂Fe₁₄B phase exist. Passivation of the B rich phase further reduces the corrosion rate, therefore, a highly oxidation-resistant rare earth permanent magnet of improved corrosion resistance can be obtained. If the percentage by volume of the R rich phase to the B rich phase in the sintered body texture is 80% or higher, a large quantity of the local cells are formed by the Nd rich phase and the Nd₂Fe₁₄B phase and corrosion proceeds. To further improve the corrosion resistance and obtained a high magnet characteristic, the percentage by volume of the Nd rich phase to the B rich phase must be 20-40%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-122601

⑬ Int.Cl.⁵H 01 F 1/053
C 22 C 38/00

識別記号

3 0 3 D

庁内整理番号

7047-4K
7354-5E

⑭ 公開 平成2年(1990)5月10日

H 01 F 1/04 H
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐酸化性に優れた希土類永久磁石

⑯ 特 願 昭63-274589

⑰ 出 願 昭63(1988)11月1日

⑱ 発 明 者 大 塚 努 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 株式会社トーキン内

⑲ 出 願 人 株式会社トーキン 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐酸化性に優れた希土類永久磁石

2. 特許請求の範囲

1) R, T, B (ここで、RはYを含めた希土類元素、Tは遷移金属を示す。)金属間化合物を主相とするR・T・B系合金磁石において、該金属磁石組織中のBリッチ相に対するRリッチ相の体積比率が80vol%以下であることを特徴とする希土類永久磁石。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

Nd・Fe・Bで代表されるR・T・B系磁石は従来より普及しているSm-Co系永久磁石に比べ高い磁石特性を有する。それ故その用途は拡大してきている。しかしながら、本系磁石は大気中で極めて活性であるNd-Fe固溶体相を含

有する。それ故、本系磁石を磁気回路等に組み込み使用する場合磁石の酸化による特性劣化、バラツキ等を生ずるばかりでなく、飛散した酸化物により周辺部品への汚染を引き起こすという重大な欠点を有する。この耐食性の改善に関する文献として、特開昭60-54406号公報

(J. P. A)、特開昭60-63903号公報(J. P. A)等が挙げられる。これらの文献では磁石体表面にめっき化成皮膜等の耐酸化性皮膜を形成し、その耐食性向上を図ることを目的としている。しかしながら、これらの耐酸化性皮膜は、その工程内において多量の水及び水溶液を使用するため、処理工程中において酸化してしまう。よって、皮膜形成後に、内部より進行した酸化のために、ふくれ、又は皮膜の剥離等を生じてしまうため耐食性の改善としては適していない。また水を使用しない方策として、エポキシ系、アクリル系の耐酸化性樹脂コーティング又は、スパッタ、蒸着、イオンプレーティング等の方法によるAl, Ni等の金属皮膜を形成させ耐食性を改善する軟

式メッキ等の方法がある。しかしながら、これらの方式においても長期使用による皮膜の劣化、使用中又は、製品検査及び装置への組み込みなど取り扱い時に、微小なカケ等により磁石体表面が大気を接した場合、この部分より酸化が進行するため、耐食性改善の方策としては適してしていない。
[発明が解決しようとする課題]

以上述べた如くいずれの従来の耐食性改善方法においても、焼結体はその工程中、又は大気と接した部分より酸化進行するため、本系磁石に上記した各種耐酸化性皮膜の有する本来の耐食性を付与することは極めて困難であった。

さらに、本系磁石焼結体自身の耐食性を向上させる方策として、Cr, Co, Ti, Cu等の添加元素による耐食性向上の文献も数多く報告されているが(特開昭60-165350号公報、特開昭60-132754号公報、特開昭60-162755号公報、特開昭61-217549号公報、特開昭60-106108号公報、特開昭62-136552号公報)これら添加元素に

位差が大きいため腐食が著しく進行する。

2) $Nd_2Fe_{14}B$ 相のみでは局部電池形成がないため、通常のめっき等でもそのめっき等の有する本来の耐食性を付与することができる。

3) $Nd_2Fe_{14}B$ とBリッチ相間の電位差は0.02V程度と $Nd_2Fe_{14}B$ 相とNdリッチ相間の0.5V程度に比べ著しく小さいため、Bリッチ相の存在は焼結体の腐食速度を低下せしめることが可能である。

4) さらにBリッチ相は不動態化する傾向がある。
(この不動態化による腐食の抑制の効果があると思われる。)

以上の結果より、本発明者は種々の検討を行った結果、焼結体中に存在するNdリッチ相の体積比率をBリッチ相の80vol%以下とすることにより、耐食性に優れた、しかも高い磁石特性を有する焼結体を得ることができることを見出したものである。

すなわち、本発明によれば、Ndリッチ相の存在する体積比率を、Bリッチ相に対し、80vol

より耐食性を向上させることも可能であるが、相当多くの量を添加しなければその効果はなく、またこの添加量に伴い磁石特性は直線的に劣化するためその対策としては不適である。

そこで本発明の技術的課題はNd・Fe・B焼結体を構成するNdリッチ相、Bリッチ相、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相において、Ndリッチ相量を限定することにより、磁石特性の劣化を抑え、しかも、耐食性に優れたR・T・B系焼結体磁石を提供することにより、更には、めっき、化成皮膜、樹脂コーティング等の有する本来の耐食性を本系磁石に付与することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明者は、このNd・Fe・B焼結体の腐蝕挙動を、電気化学的立場より種々の検討を行った結果主に次のような知見を得た。

1) Nd・Fe・Bの焼結体の腐蝕挙動は、

$Nd_2Fe_{14}B$ とNdリッチ相での極部電池形成による電気化学的腐食に支配されている。すなわち、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相とNdリッチ相の電

%以下とすることにより、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相とNdリッチ相で形成される局部電池形成することを抑制し、さらに、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相との電位差の極めて小さいBリッチ相量の存在を多くすることにより、焼結体の不食速度を低下させることができ、また、Bリッチ相が不動態化することにより、さらに腐食速度が低減されるため、耐食性が著しく向上し耐酸化性に優れた希土類永久磁石を得ることができる。

それ故、より耐食性を向上させるために、通常の水溶液を用いたNi, Cu, Cr等の金属めっき、リン酸塩処理等の化成処理等の従来の耐酸化性コーティングを施してもその工程中に焼結体が酸化することがないため、これら耐食性コーティングの有する本来の耐食性を付与することができ、工業上極めて有益である。

ここで本発明において、焼結体組織のBリッチ相に対するRリッチ相の体積比率を80%以下としたのは、これ以上のNdリッチ相が存在すると、Ndリッチ相と $Nd_2Fe_{14}B$ 相の形成する局部

電池が多くなり、腐食が著しく進行するため80%以下とする必要がある。またさらに耐食性を向上させ高い磁石特性を得るためには、Bリッチ相に対するNdリッチ相の体積比率は、20~40vol%とすることが好ましい。

さらに、本発明において、その組成をR:12~16at%としたのは、Rが12at%以下では磁石特性を著しく劣化させるFe相が出現するため12at%以上とする必要がある。さらにRが16at%を超えた領域では、Rリッチ相量が多すぎ、Nd, Fe₁₄B相とNdリッチ相での局部電池形成による腐食が著しく、耐食性が劣化するため、16at%以下とする必要がある。

またB値を7.5~17at%としたのは、7.5より小さいB値では、目的とするBリッチ相量が少なすぎNdリッチ相量が多くなるため、耐食性が著しく劣化する。さらに17at%を超えた領域では、焼結性が著しく劣化して高い磁石特性を得ることができなかつたりするため、Bは7.5~17at%とする必要がある。このBリッ

チ相が7.5~17at%、Rリッチ相が12~16at%の値は、本発明において、Bリッチ相に対するNdリッチ相の体積比率80vol%以下に相当する。

さらに、耐食性及び磁石特性に優れた焼結体を得るためには、R:12~14at%、B:8~13at%とすることが好ましい。

本発明において、Bリッチ相に対するNdリッチ相の体積比率を、80vol%以下としたのは、80vol%を超えた領域ではNdリッチ相の量が多すぎ、Ndリッチ相とNd, Fe₁₄B相での局部電池形成による腐食が、著しく耐食性が劣化するため80vol%以下とする必要がある。

また80vol%以下とすれば耐食性が向上し高い磁石特性も得ることが可能であるが、さらに、耐食性、磁石特性を得るためには、Bリッチ相に対するNdリッチ相の体積比率は、20~40%とすることが好ましい。

以下、実施例について述べる。

以上Nd・Fe・Bについてののみ述べたが、Y

を含めた希土類元素Rと、遷移金属T、及びBより成る、R・T・B系合金についても同様のことが期待できることは容易に推察されるものである。
 <実施例-1>

純度95%以上のNd, Fe, Bを用いAr雰囲気中にて、高周波加熱により、Nd_{11.5}Fe_{82.4}B_{5.1}, Nd₁₂Fe₈₂B₅, Nd₁₂Fe₇₈B₁₂, Nd₁₂Fe₇₂B₁₆ (at%)の組成を有する4種類のインゴット夫々を得た。これらインゴットを粗粉砕し得られた粗粉末をおのおの(I)-1~4材とした、次に上記と同等のNd, Fe, Bを用い、Nd₃₀Fe₆₁B₉ (at%)の組成を有する液体急冷薄片をAr雰囲気中にて、周速30m/sec、Cuロール単ロール法にて得た。得られた薄片を、粗粉砕して(II)材とした。

次に(I)-1~4材及び(II)材を適量混合して、Nd_{11.5}Fe_{81.5}B₇, Nd_{12.5}Fe_{80.5}B₇, Nd₁₃Fe₈₀B₇, Nd₁₄Fe_{78.5}B_{7.5}, Nd₁₂Fe_{80.5}B_{7.5}, Nd_{12.5}Fe_{79.7}B_{7.8}, Nd₁₃Fe₇₉B₈,

Nd_{13.5}Fe_{77.5}B₉, Nd₁₄Fe₇₄B₁₀, Nd₁₄Fe_{74.5}B_{11.5}, Nd₁₄Fe₇₃B₁₃, Nd_{14.5}Fe_{73.5}B₁₂, Nd₁₅Fe₇₂B₁₃, Nd_{15.5}Fe_{70.5}B₁₄, Nd₁₆Fe₆₉B₁₅, Nd₁₆Fe₆₇B₁₇, Nd_{16.5}Fe₆₆B_{17.5}の組成を有する17種類の混合粉末を夫々得た(以下それぞれの組成を試料皿1~17と呼ぶ)。これら混合粗粉末試料皿1~17をボールミルにて4~5μmに微粉砕した。得られた微粉末を20X0eの磁界中1.0ton/cm²で成形し、成形体を得た。これら成形体を1000~1150℃で焼結した。

得られた焼結体に、Cu下地めっきとしたワント浴によるNiメッキを施した。そしてこれら試験片試料皿1~17の耐食性を60℃×95%恒湿恒湿試験を施した。第1表にこれら試験片の磁石特性及び恒湿恒湿試験結果を示す。第1表よりNd12~16at%, B7.5~17at%の領域(試料皿4~16)では、磁石特性及び耐食性に優れた希土類永久磁石が得られることがわかる。

また、さらにNd 12~14 at%, B 8~13 at% 試料№ 7~13ではよりいっそう耐食性、磁石特性に優れていることがわかる。

<実施例-2>

実施例-1で得られた、試料№ 1~17について、画像解析処理装置を用いおのおのの金属組織におけるNdリッチ相とBリッチ相の存在比率を求めBリッチ相に対するNdリッチ相の体積比率を算出した。

第2表に、このBリッチ相に対するNdリッチ相の体積比率と、実施例-1で得られた耐食性の結果と最大エネルギーを示す。

第2表より、Bリッチ相に対するNdリッチ相の体積比率が、80 vol %以下の時(試料№ 1, № 5~16)耐食性に優れた焼結体を得ることができ、さらに20~40 vol %間試料№ 7, № 11では特にその向上が著しく、また、磁石特性も極めて優れていることがわかる。

以下余白

試料№	組成 (at%)	磁石特性			高温恒湿試験結果					
		Br (KG)	(BH) _{max} (MGOe)	Hc (KOe)	試験時間 (hr)					
					10	50	100	200	500	1000
1	Nd _{11.5} Fe _{88.5} B ₇	~0	~0	~0	○	—	—	—	—	→
2	Nd _{12.5} Fe _{87.5} B ₇	14.2	22.4	3.5	○	x	—	—	—	→
3	Nd ₁₃ Fe ₈₇ B ₇	14.4	47.4	8.9	○	x	—	—	—	→
4	Nd ₁₄ Fe ₈₆ B _{7.5}	13.9	45.9	9.1	○	x	—	—	—	→
5	Nd ₁₅ Fe ₈₅ B _{7.5}	14.0	12	2.0	○	—	—	→	○	△
6	Nd _{15.5} Fe _{84.5} B _{7.5}	14.1	14.5	3.2	○	—	—	→	○	△
7	Nd ₁₅ Fe ₈₅ B ₈	14.1	44.2	8.2	○	—	—	—	—	→
8	Nd _{15.5} Fe _{84.5} B ₈	13.7	44.5	10.0	○	—	—	—	—	→
9	Nd ₁₆ Fe ₈₄ B ₁₀	13.05	40	11.1	○	—	—	—	—	→
10	Nd ₁₆ Fe ₈₄ B _{11.5}	12.5	36.1	12.1	○	—	—	—	—	→
11	Nd ₁₆ Fe _{83.5} B ₁₃	12.0	33.0	10.4	○	—	—	—	—	→
12	Nd _{16.5} Fe _{83.5} B ₁₃	11.6	30.6	11.4	○	—	—	→	○	△
13	Nd ₁₇ Fe ₈₃ B ₁₃	11.1	28.1	12.5	○	—	—	→	△	△
14	Nd _{17.5} Fe _{82.5} B _{14.5}	10.5	25.3	11.4	○	—	—	→	△	x
15	Nd ₁₈ Fe ₈₂ B _{11.5}	10.0	23.1	10.6	○	—	—	→	x	x
16	Nd ₁₈ Fe ₈₂ B ₁₇	10.0	19.2	8.4	○	x	—	—	—	→
17	Nd _{18.5} Fe _{81.5} B _{17.5}	9.6	16.4	4.1	○	x	—	—	—	→

○—変化なし
○—メッシュに着色が認められる
(腐蝕は発生していない)

△—エッジ等に若干の錆が認められる
x—全面腐蝕、裏のハクリ

第 2 表

試料No.	組 成 (at%)	Bリッチ相に対する Ndリッチ相の体積 比率 (vol%)	(BH) _{max} (MGOe)	恒 温 恒 湿 試 験 結 果				
				試 験 時 間 (h r)				
				50	100	200	500	1000
1	Nd _{11.5} Fe _{81.5} B ₇	15.4	≈0	⊙	—	—	—	→
2	Nd _{12.5} Fe _{80.5} B ₇	94.6	22.4	x	—	—	—	→
3	Nd ₁₃ Fe ₈₀ B ₇	101.5	47.4	x	—	—	—	→
4	Nd ₁₄ Fe _{78.5} B _{7.5}	146.8	45.9	x	—	—	—	→
5	Nd ₁₂ Fe _{80.5} B _{7.5}	18.2	12	⊙	—	→	○	Δ
6	Nd _{12.5} Fe _{79.7} B _{7.8}	18.5	14.5	⊙	—	→	○	Δ
7	Nd ₁₃ Fe ₇₉ B ₈	20.8	47.2	⊙	—	—	—	→
8	Nd _{13.5} Fe _{77.5} B ₉	54.8	44.5	⊙	—	—	—	→
9	Nd ₁₄ Fe ₇₆ B ₁₀	57.9	40	⊙	—	—	—	→
10	Nd ₁₄ Fe _{74.5} B _{11.5}	45.1	36.1	⊙	—	—	—	→
11	Nd ₁₄ Fe ₇₃ B ₁₃	33.3	33.0	⊙	—	—	—	→
12	Nd _{14.5} Fe _{73.5} B ₁₂	49.8	30.6	⊙	—	—	—	→
13	Nd ₁₅ Fe ₇₃ B ₁₂	68.4	28.1	⊙	—	→	○	Δ
14	Nd _{15.5} Fe ₇₀ B _{14.5}	71.4	25.3	⊙	—	→	Δ	Δ
15	Nd ₁₆ Fe ₆₈ B ₁₆	74.5	23.1	⊙	—	→	Δ	x
16	Nd ₁₆ Fe ₆₇ B ₁₇	78.2	19.2	⊙	—	→	x	x
17	Nd _{18.5} Fe ₆₆ B _{17.5}	89.4	16.4	Δ	x	—	—	→

< 発明の効果 >

以上の説明で示される如く、Nd₁₂Fe_{81.5}B相を主相とするNd・Fe・B系焼結体磁石において、その組織中に存在するリッチ相量を、Bリッチ相量に対して、80 vol %以下となり（好ましくは20～60 vol %）その組成をNd:12～16 at%、B:7.5～17 at%（好ましくは、Nd:12～14 at%、B:8～13 at%）とすることにより従来のNd・Fe・Bよりも耐食性に優れしかも磁石特性に優れた希土類永久磁石を得ることができる。これは従来のNd・Fe・Bの耐食性を劣化させていたNdリッチ相と、Nd₁₂Fe_{81.5}B相の局部電池形成することを極力減少させ、さらにBリッチ相を増加させたことによる耐食性の向上の相乗効果と思われる。



THIS PAGE BLANK (USPTO)